

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

Takahiro KUSHIDA et al.

Art Unit: 1793

Application No.: 10/588,122

Examiner: Sikyin Ip

Filed: August 1, 2006

Attorney Dkt. No.: 12143-0005

For: STEEL PRODUCT FOR USE AS LINE PIPE HAVING HIGH HIC RESISTANCE
AND LINE PIPE PRODUCED USING SUCH STEEL PRODUCT

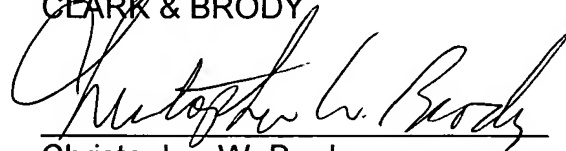
**SUBMISSION OF MACHINE TRANSLATION OF PREVIOUSLY SUBMITTED PRIOR ART
REFERENCE**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants previously submitted JP 07-030391 in an Information Disclosure Statement on August 1, 2006. This same reference was cited in the corresponding Chinese application and Applicants obtained a machine translation of the reference in question and a copy is submitted herewith for the Examiner's benefit. Applicants respectfully submit that this filing does not require filing of a fee. However, please charge any fee deficiency or credit any overpayment to Deposit Account No. 50-1088.

Respectfully submitted,
CLARK & BRODY



Christopher W. Brody
Registration No. 33,613

Customer No. 22902
1090 Vermont Avenue, N.W., Suite 250
Washington D.C. 20005
Telephone: 202-835-1111
Facsimile: 202-835-1755

Date: April 9, 2008

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]The C:0.005 to 0.08% (hereafter the same) at a weight percentage, Si : 1.0% or less, Mn: 1.0–2.5%, P:0.02% or less, S:0.01% or less, and aluminum : It is attached to steel containing 0.005 to 0.1%, Rough rolling of not less than 60% of rolling reduction is performed for this slab at temperature of not less than 950 **, After performing finish rolling at temperature of not less than 850 **, quench with a cooling rate more than 10 **/S, and a quenching stop is carried out at 500–650 **, A manufacturing method of high intensity hot coil material which was excellent in hydrogen sulfide-proof nature cooling with a cooling rate of 0.5–10 **/S succeedingly, and rolling round at temperature of 450 ** or less, and toughness.

[Claim 2]C:0.005 to 0.08%, less than Si:1.0%, Mn : 1.0 to 2.5%, P:0.02% or less, S:0.01% or less, and aluminum : 0.005 to 0.1% is included, Less than Cu:0.5%, less than nickel:0.5%, Cr : 1.0% or less, Mo: Less than 0.5%, less than Nb:0.1%, V:0.2% or less, Ti : It is attached to steel containing 1 of 0.05% or less and B:0.005% or less of sorts, and two sorts or more, Rough rolling of not less than 60% of rolling reduction is performed for this slab at temperature of not less than 950 **, After performing finish rolling at temperature of not less than 850 **, quench with a cooling rate more than 10 **/S, and a quenching stop is carried out at 500–650 **, A manufacturing method of high intensity hot coil material which was excellent in hydrogen sulfide-proof nature cooling with a cooling rate of 0.5–10 **/S succeedingly, and rolling round at temperature of 450 ** or less, and toughness.

[Claim 3]C:0.005 to 0.08%, less than Si:1.0%, Mn : 1.0 to 2.5%, P:0.02% or less, S:0.01% or less, and aluminum : 0.005 to 0.1% is included, Less than Cu:0.5%, less than nickel:0.5%, Cr : 1.0% or less, Mo: Less than 0.5%, less than Nb:0.1%, V:0.2% or less, Ti : 1 of 0.05% or less and B:0.005% or less of sorts and two sorts or more are included, Less than Ca:0.005% and a rare earth element : It is attached to steel containing 1 of 0.02% or less of sorts, and two sorts, Rough rolling of not less than 60% of rolling reduction is performed for this slab at temperature of not less than 950 **, After performing finish rolling at temperature of not less than 850 **, quench with a cooling rate more than 10 **/S, and a quenching stop is carried out at 500–650 **, A manufacturing method of high intensity hot coil material which was excellent in hydrogen sulfide-proof nature cooling with a cooling rate of 0.5–10 **/S succeedingly, and rolling round at temperature of 450 ** or less, and toughness.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

(Field of the Invention)

This invention relates to the manufacturing method of the high intensity hot coil material which was excellent in hydrogen sulfide-proof nature suitable as materials, such as petroleum which is applied to manufacture of high intensity hot coil material, especially contains humid hydrogen sulfide (H_2S), and a transportation line pipe of natural gas, and toughness.

(PRIOR ART)

In recent years, what is called development of a sour oil rice field and a sour gas rice field containing a lot of H_2S is performed briskly, it comes, and the demand of the crude oils and the line pipes for transportation of natural gas which were produced is also increasing as the oil well which can be exploited drain-izes. However, in such a sour oil or the line pipe for transportation of sour gas, the crack by humid H_2S may arise and the danger of leading to a failure accident has been an important problem from the large thing.

As a crack produced in steel materials by humidity H_2S , a hydrogen induction crack (HIC) and sulfide stress corrosion cracking (SSC) are known. HIC becomes the problem that the material of low strength is also comparatively big from generating, even if it is not based on material strength and external force does not exist. This is what generates a crack, as a result of the internal pressure in an interface increasing, since the hydrogen generated on the steel-materials surface in the corrosion reaction by H_2S carries out invasion diffusion into steel and deposits as molecule-like hydrogen in the interface of nonmetallic inclusion and a ferrite, When some of these cracks adjoin and it generates, it is a phenomenon which grows by connecting mutually and comes to penetrate the whole thickness of steel materials.

On the other hand, although SSC is a crack produced when stress acts on the material of high intensity comparatively and it becomes a problem in a line pipe in the hardening region of a heat affected zone in many cases, when it has comparatively uneven organizations other than a uniform full hardening tempering organization, a base material part may also generate SSC.

As a trend of the latest line pipe, operating pressure is raised and the formation of heavy-gage high intensity for raising transport efficiency and high toughness-ization of a cold district-oriented sake are required increasingly simultaneously.

(Problem which an invention tends to solve)

There is the following as a measure conventionally taken to HIC and SSC under the above humidity H_2S environment.

** Since the method this gentleman method for attaining a sulfuric content reduction generates a crack of HIC, SSC, etc. along with the sulfide system inclusion by which expansion was carried out with rolling in many cases, it attains a sulfuric content reduction in order to decrease the number and quantity. However, even if it makes a sulfuric content reduction about $S \leq 0.003\%$, in addition by a segregation part, generating of an expansion sulfide cannot be prevented thoroughly.

** The method this gentleman method by the shape controlling of inclusion is a method which is going to make a crack hard to spheroidize the sulfide system inclusion used as a crack generation starting point, and to generate, and specifically adds Ca and a rare earth element (JP,51-114318,A). however — if these are added so much — the sulfide of Ca or a rare earth element, and an oxide — a large quantity — and it condenses, and it is formed, this serves as a starting point, and a crack occurs. Therefore, simultaneously with strict control of an addition, a sulfuric content reduction is indispensable.

** the method of forming a protective coating in a steel surface — in order that this may control generating of hydrogen by corrosion, and invasion of hydrogen to the inside of steel, Co which adds Cu (JP,50-97515,A) is added — etc. (JP,58-133350,A) etc. — it is the method of depending. However, in pH 4.5 or less—about acidic environment, it is ineffective, and there is a problem that hot-working nature and weldability deteriorate, and there is a fault used as what has an expensive material.

** The method this gentleman method by removal of abnormal structure a crack, C, Mn, P, etc. — concentration, since the band organization of the low-temperature transformation output (martensite or lower bainite) formed in the portion which carried out the segregation is met and it spreads and grows up easily, . Tend to prevent generation of such abnormal structure and reduce (1) C and Mn (JP,56-33459,A). (2) Methods, such as considering it as (3) or uniform bainitic steel which performs hardening tempering (JP,50-108119,A) (JP,53-52223,A), are

proposed. However, by the method of (1), it cannot be made high intensity but there is a problem of causing increase of energy consumption and decline in the rate of productivity, by the method of (2). Although the super-low carbon bainitic steel obtained by the method of (3) is high intensity compared with conventional ferrite pearlitic steel and it has the advantage that hydrogen sulfide-proof nature is excellent, When this art is applied to manufacture of hot coil material, in addition, toughness may fall remarkably or HIC-proof nature and SSC-proof nature may fall. The purpose of this invention is to provide the method of manufacturing the hot coil material which canceled the fault of the above-mentioned conventional technology, is high intensity, and was excellent in ductility, and was moreover excellent in hydrogen sulfide-proof nature, such as HIC-proof and SSC-proof nature.

(Means for solving a problem)

The place which added analysis examination about the cause of the toughness fall produced when this invention person applies the method of the above (3) to manufacture of hot coil material in order that the above-mentioned purpose may attain, and the fall of hydrogen sulfide-proof nature, The cause of the embrittlement in hot coil material is in the grain boundary embrittlement by annealing after rolling up, and it became clear that especially this brought about the fall of hydrogen sulfide-proof nature.

Then, the method of the above (3) is faced applying to manufacture of hot coil material, As a result of obtaining the organization which makes super-low carbon bainite a subject and repeating research variously about the policy which can prevent grain boundary embrittlement, a possible thing is found out about the steel which has a specific chemical entity by controlling strictly the hot-rolling condition, the cooling conditions after rolling, rolling-up conditions, etc.

This invention Namely, C:0.005 to 0.08%, and less than Si:1.0%. Mn: 1.0-2.5%, P:0.02% or less, S:0.01% or less, and aluminum : 0.005 to 0.1% is included, If needed Less than Cu:0.5%, less than nickel:0.5%, and less than Cr:1.0%. Mo: Less than 0.5%, less than Nb:0.1%, V:0.2% or less, Ti : 1 of 0.05% or less and B:0.005% or less of sorts and two sorts or more are added, It is attached to the steel which added one sort in less than Ca:0.005% and less than rare earth element:0.02%, or two sorts by the case in addition to this addition, Rough rolling of not less than 60% of rolling reduction is performed for this slab at the temperature of not less than 950 **, After performing finish rolling at the temperature of not less than 850 **, quench with the cooling rate more than 10 **/S, and a quenching stop is carried out at 500-650 **, Let the manufacturing method of the high intensity hot coil material which was excellent in the hydrogen sulfide-proof nature cooling with the cooling rate of 0.5-10 **/S succeedingly, and rolling round at the temperature of 450 ** or less, and toughness be a gist.

This invention is explained in full detail based on an example below.

First, the reason for limitation of the chemical entity of target steel is explained by this invention method.

C:0.005 to 0.08%C is an element required in order to obtain intensity, and, for that purpose, may be 0.005% or more. However, since weldability, toughness, and hydrogen sulfide-proof nature will deteriorate if there are too many amounts of C, let 0.08% be a maximum.

Si: Although Si is added 1.0% or less for the deoxidation of molten steel, since weldability and toughness will deteriorate when too large, add at 1.0% or less.

Mn: Since a ferrite content becomes superfluous, carbon will be condensed in bainite and toughness and sulfuration-proof nature hydrogen nature will deteriorate at the same time high intensity is no longer obtained if too low, add the amount of 1.0 to 2.5%Mn 1.0% or more. However, since weldability deteriorates, and a segregation will become remarkable and hydrogen sulfide-proof nature will also deteriorate if too large, let 2.5% be a maximum.

It is so preferred that P:0.02%or less P is low since it is an impurity element. Since a segregation will become remarkable like Mn and hydrogen sulfide-proof nature will deteriorate if too high, it is necessary to stop to 0.02% or less.

It is so desirable that it is low since S:0.01%or less S as well as P is an impurity element. Since the amount of sulfides will increase and hydrogen sulfide-proof nature will deteriorate if too high, it is necessary to stop to 0.01% or less.

aluminum: Although aluminum needs to add 0.005% or more 0.005 to 0.1% for the deoxidation of molten steel, since oxide stock inclusion will increase, and hydrogen sulfide-proof nature will deteriorate and weldability and toughness will also deteriorate if too high, let 0.1% be a maximum.

In this invention, one sort of the element shown in the following other than the above essential element or two sorts or more can be added in small quantities if needed for improving strength.

Cu: 0.5% or less, addition of Cu is sour environment with comparatively high pH at the basis of necessary intensity reservation, and is effective in prevention of corrosion and hydrogen invasion. However, since hot-working nature and weldability will deteriorate if there are too many additions, let 0.5% be a maximum.

nickel: 0.5%or less nickel brings about improvement in intensity and toughness, and is an effective element for prevention of hot-working nature degradation by Cu addition. However, since excessive addition degrades SSC-proof nature, it is not only economically disadvantageous, but it makes 0.5% a maximum.

Cr: 1.0% or less, although Cr is an effective element for improving strength and a corrosion-resistant improvement, since weldability will deteriorate if there are too many amounts of Cr(s), it makes 1.0% a maximum.

Mo: Since weldability will deteriorate 0.5% or less if there are too many amounts of Mo although Mo is an effective element for intensity, toughness, and corrosion-resistant improvement, let 0.5% be a maximum.

Nb: Although addition of Nb brings about improving strength by carbon nitride deposit 0.1% or less, even if it adds superfluously, an effect is saturated, and since it is economically disadvantageous, let 0.1% be a maximum.

V: Although addition of 0.2%or less V brings about improving strength by carbon nitride deposit like Nb, even if it

adds superfluously, an effect is saturated, and since it is economically disadvantageous, let 0.2% be a maximum.

Ti: 0.05% or less Ti fixes N as TiN, and makes the proeutectoid ferrite inhibition effect of B act effectively in B addition steel. However, since big and rough TiN will be fabricated and this will serve as a starting point of HIC and SSC if there is too much Ti quantity, let 0.05% be a maximum.

Although the segregation of the B: 0.005% or less B is carried out to gamma grain boundary, it delays the nucleation of a proeutectoid ferrite and it contributes to improving strength by increasing the amount of bainites, however since toughness degradation will be caused if it adds superfluously, let 0.005% be a maximum.

One sort of the element shown further below or two sorts can be added in small quantities if needed with the above-mentioned arbitrary alloying element.

Ca: Although addition of 0.005% or less Ca is effective in the shape controlling of a sulfide, since oxide stock inclusion will increase and toughness and hydrogen sulfide-proof nature will deteriorate if contained superfluously, let 0.005% be a maximum.

REM (rare earth element): Although addition of 0.02% or less REM is effective in the shape controlling of a sulfide, since oxide stock inclusion will increase and toughness and hydrogen sulfide-proof nature will deteriorate if contained superfluously, let 0.02% be a maximum.

To the steel which has the above chemical entity, by regulating hot-rolling conditions, the cooling conditions after rolling, and rolling-up conditions, grain boundary embrittlement is prevented and the organization which makes super-low carbon bainite a subject can be obtained especially by this invention.

Namely, ease grain boundary segregation by replacing first gamma grain boundary in which the impurity carried out the segregation so much in a recrystallization gamma grain boundary at the time of slab heating, and. It is necessary to fully take working ratio, to carry out minuteness making of the recrystallization gamma grain, and to perform rough rolling for that purpose on the conditions of the temperature of not less than 950 **, and not less than 60% of rolling reduction, and finish rolling is performed above 850 **, in order to make it not become 2-phase region rolling. In order to prevent the deposit of a lot of proeutectoid ferrites, it cools with the cooling rate more than 10 **/S, and after rolling carries out a quenching stop among 500-650 **. When quenching stop temperature is higher than 650 **, a lot of proeutectoid ferrites will deposit, and since hardening organizations, such as martensite and lower bainite, will be generated when lower than 500 **, in order to prevent these, let quenching stop temperature be the range of 500-650 **.

It cools with the cooling rate of 0.5-10 **/S succeedingly, and after a quenching stop is rolled round at the temperature of 450 ** or less. It is to prevent hardening organizations, such as martensite and lower bainite, from producing setting the maximum of a cooling rate to 10 **/S, and a minimum is set to 0.5 **/S in order to prevent grain boundary embrittlement. It becomes impossible for coiling temperature to prevent the grain community embrittlement over 450 **, and it will deteriorate hydrogen sulfide-proof nature.

In this way, since the hot coil material obtained can prevent grain boundary embrittlement and it has an organization which makes super-low carbon bainite a subject, it is hot-rolling material which is high intensity and was excellent in hydrogen sulfide-proof nature, such as toughness, HIC-proof nature, and SSC-proof nature.

(EXAMPLE)

Using the slab which has a chemical entity shown in the 1st table, rolling, cooling, and rolling-up conditions were changed, hot-rolling simulation experiment rolling was performed, and the hot coil of 12 mm of board thickness was manufactured.

From the position of 1/3 piece of a steel plate to a test piece for tensile test (a JIS No. 14 A specimen and the diameter of 6 mm) The direction logging of C, the piece of a Charpy test (JIS No. 4, the direction logging of C), the HIC specimen (100 mm in length, 20 mm in width, 1 mm of surface and rear surface cutting), and the SSC specimen (75 mm in length, 15 mm in width, and 3 mm in thickness) were created, and each examination was presented.

After carrying out no-load immersion for 96 hours, the speculum of six sections is performed in the solution which saturated hydrogen sulfide including 5% of salt, and 0.5% of acetic acid about one steel type, and it is expressed with

$$\sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^n Q_{ij} / 6W$$

a following formula, and is divided, and a HIC examination is a length rate. $i=1 \quad j=1$

Here, they are the crack length of ij : each, and n : The number of cracks in 1 section, W : The board width was measured. In O, crack nothing and ** broke, less than 3% of a length rate and x broke, and the judging standard was made into not less than 3% of the length rate.

After the SSC examination gave the deflection which is equivalent to **-like stress with 4 point-bending jig to the specimen, it was immersed into the same solution as a HIC examination for 300 hours. Then, the surface was observed under 10 times as many microscopes, and the surface check was investigated. x to which O is accepted as for a judging standard, and a crack is accepted as for crack nothing and ** presupposed that a crack is remarkable.

The hydrogen sulfide-proof nature of the tensile property of a steel plate, an impact property, HIC-proof nature, and SSC-proof nature is shown in the 2nd table.

As shown in the table, the hot coil by this invention method shows the toughness and hydrogen sulfide-proof nature which are high intensity and were excellent. On the other hand, especially in the case of the comparative example, since [of a chemical entity, a rolled bar affair cooling conditions, or coiling temperature] either is outside this invention range at least, hydrogen sulfide-proof nature is inferior.

表

1

第

区分	鋼 No	化学成分(wt%)							加熱、圧延、冷却及び巻取条件						
		C	Si	Mn	P	S	Al	その他の元素	スラブ加 熱温度 T ₁ (°C)	1150～950 °C間の圧下 率(%)	圧延仕 上温度 T ₂ (°C)	急冷冷却速 度 R ₁ (°C/S)	急冷停 止温度 T ₃ (°C)	T ₃ ～T ₄ 間冷 却速度 R ₂ (°C/S)	巻取温 度 T ₄ (°C)
本発 明例	1	0.052	0.25	2.10	0.012	0.002	0.028	—	1180	75	900	45	550	3	400
	2	0.021	0.28	1.89	0.008	0.002	0.032	Ti : 0.013、Nb : 0.048	1180	75	900	45	550	3	400
	3	//	//	//	//	//	//	//	1180	75	900	15	550	3	400
	4	0.061	0.27	1.52	0.013	0.005	0.029	Ti : 0.020、Nb : 0.051	1180	75	900	45	550	3	400
	5	0.020	0.26	1.89	0.011	0.002	0.028	Ti : 0.015、Nb : 0.055、 Cr : 0.48	1180	75	900	45	550	3	400
	6	0.021	0.28	1.95	0.018	0.003	0.031	Ti : 0.015、Nb : 0.055、 Cu : 0.26、Ni : 0.31	1180	75	900	45	550	3	400
	7	0.020	0.26	1.46	0.008	0.002	0.031	Ti : 0.017、Nb : 0.051、 Mo : 0.30	1180	75	900	45	550	3	400
	8	0.021	0.28	1.55	0.015	0.005	0.024	Ti : 0.016、Nb : 0.055、 V : 0.069	1180	75	900	45	550	3	400
	9	0.019	0.25	1.47	0.012	0.003	0.030	Ti : 0.017、Nb : 0.053、 B : 0.0016	1180	75	900	45	550	3	400
	10	0.023	0.25	1.90	0.010	0.007	0.028	Ti : 0.010、Nb : 0.038、 Ca : 0.0007、REM : 0.016	1180	75	900	45	550	3	400
比較 例	11	0.10	0.24	0.86	0.007	0.002	0.036	Nb : 0.035、Cu : 0.25	1180	75	900	15	550	3	400
	12	0.021	0.28	1.89	0.008	0.002	0.032	Ti : 0.013、Nb : 0.048	1180	75	900	45	550	1.5	520
	13	//	//	//	//	//	//	//	1180	75	900	45	350	1.0	330
	14	//	//	//	//	//	//	//	1180	75	900	5	550	3	400
	15	//	//	//	//	//	//	//	1180	25	850	45	550	3	400

第 2 表

区分	鋼	機械的性質		耐硫化水素性	
	No.	引張強さ (kgf/mm ²)	vTrs (°C)	HIC	SSC
本発明例	1	58	-100	○	○
	2	61	-120	○	○
	3	58	-95	○	○
	4	66	-100	○	○
	5	66	-95	○	○
	6	61	-100	○	○
	7	64	-105	○	○
	8	64	-80	○	○
	9	66	-80	○	○
	10	61	-100	○	○
比較例	11	58	-35	×	○
	12	60	-60	△	△

区分	鋼	機械的性質		耐硫化水素性	
	No.	引張強さ (kgf/mm ²)	vTrs (°C)	HIC	SSC
	13	65	-45	×	×
	14	52	-90	△	○
	15	61	-60	△	△

(EFFECT OF THE INVENTION)

As explained in full detail above, according to this invention, about the steel which has a specific chemical entity, control strictly a rolled bar affair, the cooling conditions after rolling, and rolling-up conditions, prevent grain boundary embrittlement, and. By considering it as the organization which makes super-low carbon bainite a subject, the hot coil material which is high intensity and was excellent in toughness and hydrogen sulfide-proof nature (HIC-proof nature, SSC-proof nature) can be manufactured. Therefore, it is suitable for manufacture of the hot coil material with which petroleum and the line pipe for transportation of natural gas containing humidity H₂S, an oil well pipe, a storage container, etc. are presented.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-30391

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)4月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 8/02		C 7412-4K		
// C 2 2 C 38/00	3 0 1 F			
38/06				
38/54				

発明の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-167399	(71) 出願人	999999999 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(22) 出願日	昭和61年(1986)7月15日	(72) 発明者	堀江 正明 兵庫県神戸市垂水区歌敷山3丁目1番1号
(65) 公開番号	特開昭63-24014	(72) 発明者	酒井 忠宜 兵庫県神戸市西区桜が丘西町3-3-8
(43) 公開日	昭和63年(1988)2月1日	(74) 代理人	弁理士 中村 尚
		審査官	岡田 万里

(54) 【発明の名称】 耐硫化水素性及び韌性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量割合で（以下、同じ）、C:0.005~0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0~2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下及びAl:0.005~0.1%を含む鋼につき、該スラブを950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行い、850℃以上の温度で仕上圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500~650℃にて急冷停止し、引き続き0.5~10℃/Sの冷却速度で冷却して450℃以下の温度で巻取することを特徴とする耐硫化水素性及び韌性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法。

【請求項2】 C:0.005~0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0~2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下及びAl:0.005~0.1%を含み、更にCu:0.5%以下、Ni:0.5%以下、Cr:1.0%以下、Mo:0.5%以下、Nb:0.1%以下、V:0.2%以下、Ti:0.05%以下及びB:0.005%以下のうちの1種又は2種

2

以上を含む鋼につき、該スラブを950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行い、850℃以上の温度で仕上圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500~650℃にて急冷停止し、引き続き0.5~10℃/Sの冷却速度で冷却して450℃以下の温度で巻取することを特徴とする耐硫化水素性及び韌性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法。

【請求項3】 C:0.005~0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0~2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下及びAl:0.005~0.1%を含み、更にCu:0.5%以下、Ni:0.5%以下、Cr:1.0%以下、Mo:0.5%以下、Nb:0.1%以下、V:0.2%以下、Ti:0.05%以下及びB:0.005%以下のうちの1種又は2種以上を含み、また更にCa:0.005%以下及び希土類元素:0.02%以下のうちの1種又は2種を含む鋼につき、該スラブを950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行

い、850℃以上の温度で仕上圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500～650℃にて急冷停止し、引き続き0.5～10℃/Sの冷却速度で冷却して450℃以下の温度で巻取することを特徴とする耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

（産業上の利用分野）

本発明は高強度ホット・コイル材の製造に係り、特に湿潤硫化水素(H₂S)を含有する石油、天然ガスの輸送ラインパイプ等の材料として好適な耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法に関する。

（従来の技術）

近年、採掘可能な油田が枯渇化してくるにつれて、多量のH₂Sを含むいわゆるサワー油田やサワーガス田の開発が盛んに行われるようになり、生産された原油や天然ガスの輸送用ラインパイプの需要も増加している。ところが、このようなサワー原油やサワーガスの輸送用ラインパイプでは湿潤なH₂Sによる割れが生じる場合があり、破壊事故につながる危険性が大きいことから、重要な問題になっている。

湿潤H₂Sにより鋼材に生ずる割れとしては、水素誘起割れ(HIC)と硫化物応力腐食割れ(SSC)が知られている。HICは材料強度によらず、また外部応力が存在しなくても発生することから、比較的低強度の材料でも大きな問題になる。これは、H₂Sによる腐食反応で鋼材表面に発生した水素が鋼中に侵入拡散し、非金属介在物と地鉄との界面に分子状水素として析出するため、界面における内圧が高まる結果、割れを発生するもので、これらの割れが幾つか隣接して発生すると、相互に連結することによって成長し、鋼材の全肉厚を貫通するに至る現象である。

一方、SSCは比較的高強度の材料に応力が作用した場合に生じる割れで、ラインパイプでは溶接熱影響部の硬化域で問題になる場合が多いが、均一な完全焼入れ焼もどし組織以外の比較的不均一な組織を有する場合には、母材部でもSSCを発生する場合がある。

更に最近のラインパイプの動向として、操業圧力を上げ、輸送効率を高めるための厚肉高強度化や、寒冷地向けのための高靱性化が同時に要求されるようになってきている。

（発明が解決しようとする問題点）

上述のような湿潤H₂S環境下におけるHICやSSCに対して従来採られてきた対策としては、次のようなものがある。

①低硫黄化を図る方法

この方法は、HICやSSCなどの割れは多くの場合、圧延によって展伸された硫化物系介在物に沿って発生するので、その数及び量を減少させる目的で低硫黄化を図るのである。しかし、S ≤ 0.003%程度に低硫黄化しても、なお偏析部では展伸硫化物の発生を完全に防止する

ことはできない。

②介在物の形状制御による方法

この方法は、割れ発生起点となる硫化物系介在物を球状化し、割れを発生し難くしようとするもので、具体的には、Caや希土類元素を添加する方法である（特開昭51-14318号）。しかし、これらを多量に添加すると、Caや希土類元素の硫化物、酸化物が多量且つ凝集して形成され、これが起点となって割れが発生する。したがって、添加量の厳密な制御と同時に低硫黄化が不可欠である。

③鋼表面に保護被膜を形成する方法

これは、腐食による水素の発生及び鋼中への水素の侵入を制御するために、Cuを添加する（特開昭50-97515号）、Coを添加する（特開昭58-133350号）などによる方法である。しかし、pH4.5程度以下の酸性環境では効果がなく、また熱間加工性や溶接性が劣化するという問題があり、材料が高価なものとなる欠点がある。

④異常組織の除去による方法

この方法は、割れは、C、Mn、Pなどが濃化偏析した部分に形成される低温変態生成物（マルテンサイト又は下部ベイナイト）のバンド組織に沿って容易に伝播、成長するので、このような異常組織の生成を防止しようとするもので、（1）C、Mnを低減する（特開昭56-33459号）、（2）焼入れ焼もどしを行う（特開昭50-108119号）、（3）或いは均一ベイナイト鋼とする（特開昭53-52223号）などの方法が提案されている。しかし、

（1）の方法では高強度にすることができず、（2）の方法では消費エネルギーの増大や生産能率の低下を招くという問題がある。更には、（3）の方法により得られる極低炭素ベイナイト鋼は従来のフェライト・パーライト鋼と比べて、高強度で且つ耐硫化水素性が優れているという利点を有するが、本技術をホット・コイル材の製造に適用した場合には、なお靱性が著しく低下したり、耐HIC性や耐SSC性が低下したりする場合がある。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、高強度で且つ延性に優れ、しかも耐HIC、耐SSC性等の耐硫化水素性の優れたホット・コイル材を製造する方法を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

上記目的は達成するため、本発明者は、前記（3）の方法をホット・コイル材の製造に適用した場合に生ずる靱性低下並びに耐硫化水素性の低下の原因について分析検討を加えたところ、ホット・コイル材における脆化の原因は巻取後の徐冷による粒界脆化にあり、これが特に耐硫化水素性の低下をもたらすことが判明した。

そこで、前記（3）の方法をホット・コイル材の製造に適用するに際し、極低炭素ベイナイトを主体とする組織を得ると共に粒界脆化を防止できる方策について種々研究を重ねた結果、特定の化学成分を有する鋼につき、その熱間圧延条件、圧延後の冷却条件、巻取条件等を厳密に制御することにより、可能であることを見出したも

のである。

すなわち、本発明は、C:0.005～0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0～2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下及びAl:0.005～0.1%を含み、必要に応じてCu:0.5%以下、Ni:0.5%以下、Cr:1.0%以下、Mo:0.5%以下、Nb:0.1%以下、V:0.2%以下、Ti:0.05%以下及びB:0.005%以下のうちの1種又は2種以上を添加し、更に場合によりこの添加に加えてCa:0.005%以下及び希土類元素:0.02%以下のうちの1種又は2種を添加した鋼につき、該スラブを950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行い、850℃以上の温度で仕上げ圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500～650℃にて急冷停止し、引き続き0.5～10℃/Sの冷却速度で冷却して450℃以下の温度で巻取することを特徴とする耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法を要旨とするものである。

以下に本発明を実施例に基づいて詳述する。

まず、本発明法で対象とする鋼の化学成分の限定理由を説明する。

C:0.005～0.08%

Cは強度を得るために必要な元素で、そのためには0.005%以上とする。しかし、C量が多過ぎると溶接性、靱性、耐硫化水素性が劣化するので、0.08%を上限とする。

Si:1.0%以下

Siは溶鋼の脱酸のために添加するが、多過ぎると溶接性や靱性が劣化することになるので、1.0%以下で添加する。

Mn:1.0～2.5%

Mn量は、低過ぎるとフェライト量が過剰となるため、高強度が得られなくなると同時に、炭素がベイナイト中に濃縮されて靱性、耐硫化水素性が劣化するので、1.0%以上添加する。しかし、多過ぎると溶接性が劣化し、また偏析が著しくなり、耐硫化水素性も劣化するので、2.5%を上限とする。

P:0.02%以下

Pは不純物元素であるので低いほど好ましい。高過ぎると、Mnと同様に偏析が著しくなり、耐硫化水素性が劣化するので、0.02%以下に抑える必要がある。

S:0.01%以下

SもPと同様、不純物元素であるので低いほど好ましい。高過ぎると硫化物量が増加し、耐硫化水素性が劣化するので、0.01%以下に抑える必要がある。

Al:0.005～0.1%

Alは溶鋼の脱酸のために0.005%以上を添加する必要があるが、高過ぎると酸化物系介在物が増加し、耐硫化水素性が劣化すると共に溶接性、靱性も劣化するので、0.1%を上限とする。

以上の必須元素の他に、本発明においては、以下に示す元素の1種又は2種以上を強度向上のために必要に応じ

て少量添加することができる。

Cu:0.5%以下

Cuの添加は、所要の強度確保のもとに比較的pHの高いサワー環境で、腐食及び水素侵入の防止に有効である。しかし、添加量が多過ぎると熱間加工性、溶接性が劣化するので、0.5%を上限とする。

Ni:0.5%以下

Niは強度、靱性の向上をもたらす、またCu添加による熱間加工性劣化の防止のために有効な元素である。しかし、過度の添加は経済的に不利であるばかりでなく、耐SSC性を劣化させるので、0.5%を上限とする。

Cr:1.0%以下

Crは強度向上、耐食性改善のために有効な元素であるが、Cr量が多過ぎると溶接性が劣化するので、1.0%を上限とする。

Mo:0.5%以下

Moは強度、靱性、耐食性向上のために有効な元素であるが、Mo量が多過ぎると溶接性が劣化するので、0.5%を上限とする。

20 Nb:0.1%以下

Nbの添加は炭窒化物析出により強度向上をもたらすが、過剰に添加しても効果は飽和し、経済的に不利であるので、0.1%を上限とする。

V:0.2%以下

Vの添加は、Nbと同様、炭窒化物析出により強度向上をもたらすが、過剰に添加しても効果は飽和し、経済的に不利であるので、0.2%を上限とする。

Ti:0.05%以下

30 Tiは、B添加鋼において、NをTiNとして固定し、Bの初析フェライト阻止効果を有効に作用させる。しかし、Ti量が多過ぎると粗大なTiNを成形し、これがHIC、SSCの起点となるので、0.05%を上限とする。

B:0.005%以下

Bは γ 粒界に偏析して初析フェライトの核生成を遅らせ、ベイナイト量を増すことによって強度向上に寄与するが、しかし、過剰に添加すると靱性劣化を招くので、0.005%を上限とする。

なお、上記任意添加元素と共に更に以下に示す元素の1種又は2種を必要に応じて少量添加することができる。

40 Ca:0.005%以下

Caの添加は硫化物の形状制御に有効であるが、過剰に含まれる酸化物系介在物が増加し、靱性、耐硫化水素性が劣化するので、0.005%を上限とする。

REM(希土類元素):0.02%以下

REMの添加は硫化物の形状制御に有効であるが、過剰に含まれる酸化物系介在物が増加し、靱性、耐硫化水素性が劣化するので、0.02%を上限とする。

以上の化学成分を有する鋼に対し、本発明では特に熱間圧延条件、圧延後の冷却条件並びに巻取条件を規制することによって、粒界脆化を防止すると共に極低炭素ペイ

ナイトを主体とする組織を得ることができる。

すなわち、まず、スラブ加熱時において、不純物が多量に偏析した γ 粒界を再結晶 γ 粒界で置き換えることにより、粒界偏析を緩和すると共に、加工率を十分にとって再結晶 γ 粒を微細化する必要がある、そのためには、粗圧延を950°C以上の温度、圧下率60%以上の条件で行う必要がある、また仕上圧延は2相域圧延とならないようにするために850°C以上で行う。

圧延後は多量の初析フェライトの析出を防止するために10°C/S以上の冷却速度で冷却し、500~650°Cの間で急冷停止する。急冷停止温度が650°Cより高いと多量の初析フェライトが析出することになり、また500°Cより低いとマルテンサイトや下部ベイナイトなどの硬化組織が生ずることになるので、これらを防止するために急冷停止温度は500~650°Cの範囲とする。

急冷停止後は、引き続いて0.5~10°C/Sの冷却速度で冷却し、450°C以下の温度で巻取る。冷却速度の上限を10°C/Sとするのはマルテンサイトや下部ベイナイトなどの硬化組織が生ずるのを防止するためであり、また下限を0.5°C/Sとするのは粒界脆化を防止するためである。また、巻取温度が450°Cを超えると粒界脆化を防止できなくなり、耐硫化水素性を劣化することになる。

かくして、得られるホット・コイル材は、粒界脆化を防止できると共に、極低炭素ベイナイトを主体とする組織を有するので、高強度で且つ靱性、耐HIC性、耐SSC性などの耐硫化水素性の優れた熱間圧延材である。

(実施例)

第1表に示す化学成分を有する鋼片を用い、圧延、冷却並びに巻取条件を変えて熱延シミュレーション実験圧延

を施し、板厚12mmのホット・コイルを製造した。

鋼板の1/3幅の位置から引張試験片(JIS14号A試験片、径6mm、C方向切出し)、シャルピー試験片(JIS4号、C方向切出し)、HIC試験片(長さ100mm、幅20mm、表裏面1mm切削)、SSC試験片(長さ75mm、幅15mm、厚さ3mm)を作成し、それぞれの試験に供した。

HIC試験は、食塩5%と酢酸0.5%を含み、硫化水素を飽和させた水溶液に96時間無負荷浸漬した後、1鋼種について6断面の検鏡を行い、次式で表わされる割れ長さ率

$$10 \quad \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^n Q_{ij} / 6W$$

ここで、 ij :個々の亀裂長さ、

n :1断面内の亀裂数、

W :板幅

を測定した。判定基準は、○が割れなし、△が割れ長さ率3%未満、×が割れ長さ率3%以上とした。

またSSC試験は、4点曲げ治具により降伏応力に相当するたわみを試験片に付与した後、HIC試験と同一の溶液中に300時間浸漬した。その後、表面を10倍の顕微鏡にて観察し、表面割れを調べた。判定基準は○が割れなし、△は割れが認められる、×は割れが著しいとした。第2表に鋼板の引張性質、衝撃特性並びに耐HIC性及び耐SSC性の耐硫化水素性を示す。

同表よりわかるように、本発明法によるホット・コイルは高強度で且つ優れた靱性、耐硫化水素性を示している。これに対し、比較例の場合には、化学成分、圧延条件、冷却条件又は巻取温度の少なくともいずれかが本発明範囲外であるため、特に耐硫化水素性が劣っている。

表

I

第

区分	鋼種	化学成分(wt%)						加熱、圧延、冷却及び巻取条件							
		C	Si	Mn	P	S	Al	その他の元素	スラブ加熱温度 T ₁ (℃)	1150～950℃間の圧下率(%)	圧延仕上温度 T ₂ (℃)	急冷冷却速度 R ₁ (℃/S)	急冷停止温度 T ₃ (℃)	T ₃ ～T ₄ 間冷却速度 R ₂ (℃/S)	巻取温度 T ₄ (℃)
本発明例	1	0.052	0.25	2.10	0.012	0.002	0.028	—	1180	75	900	45	550	3	400
	2	0.021	0.28	1.89	0.008	0.002	0.032	Ti : 0.013, Nb : 0.048	1180	75	900	45	550	3	400
	3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1180	75	900	15	550	3	400
	4	0.061	0.27	1.52	0.013	0.005	0.029	Ti : 0.020, Nb : 0.051	1180	75	900	45	550	3	400
	5	0.020	0.26	1.89	0.011	0.002	0.028	Ti : 0.015, Nb : 0.055, Cr : 0.48	1180	75	900	45	550	3	400
	6	0.021	0.28	1.95	0.018	0.003	0.031	Ti : 0.015, Nb : 0.055, Cu : 0.26, Ni : 0.31	1180	75	900	45	550	3	400
	7	0.020	0.26	1.46	0.008	0.002	0.031	Ti : 0.017, Nb : 0.051, Mo : 0.30	1180	75	900	45	550	3	400
	8	0.021	0.28	1.55	0.015	0.005	0.024	Ti : 0.016, Nb : 0.055, V : 0.069	1180	75	900	45	550	3	400
	9	0.019	0.25	1.47	0.012	0.003	0.030	Ti : 0.017, Nb : 0.053, B : 0.0016	1180	75	900	45	550	3	400
	10	0.023	0.25	1.90	0.010	0.007	0.028	Ti : 0.010, Nb : 0.038, Ca : 0.0007, REM : 0.016	1180	75	900	45	550	3	400
比較例	11	0.10	0.24	0.86	0.007	0.002	0.036	Nb : 0.035, Cu : 0.25	1180	75	900	15	550	3	400
	12	0.021	0.28	1.89	0.008	0.002	0.032	Ti : 0.013, Nb : 0.048	1180	75	900	45	550	1.5	520
	13	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1180	75	900	45	350	1.0	330
	14	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1180	75	900	5	550	3	400
	15	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1180	25	850	45	550	3	400

11
第 2 表

区分	鋼	機械的性質		耐硫化水素性	
	No.	引張強さ (kgf/mm ²)	vTrs (°C)	HIC	SSC
本発明 例	1	58	-100	○	○
	2	61	-120	○	○
	3	58	-95	○	○
	4	66	-100	○	○
	5	66	-95	○	○
	6	61	-100	○	○
	7	64	-105	○	○
	8	64	-80	○	○
	9	66	-80	○	○
	10	61	-100	○	○
比較例	11	58	-35	×	○
	12	60	-60	△	△

12

区分	鋼	機械的性質		耐硫化水素性	
	No.	引張強さ (kgf/mm ²)	vTrs (°C)	HIC	SSC
	13	65	-45	×	×
	14	52	-90	△	○
	15	61	-60	△	△

(発明の効果)

- 10 以上詳述したように、本発明によれば、特定化学成分を有する鋼につき、圧延条件、圧延後の冷却条件並びに巻取条件を厳密に制御して、粒界脆化を防止すると共に、極低炭素ベイナイトを主体とする組織とすることによって、高強度で且つ靱性、耐硫化水素性（耐HIC性、耐SSC性）の優れたホット・コイル材を製造することができる。したがって、湿潤H₂Sを含有する石油、天然ガスの輸送用ラインパイプや、油井管、貯蔵容器などに供するホット・コイル材の製造に好適である。